

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-032042

(43)Date of publication of application : 09.02.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 03-213131

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1991

(72)Inventor : HOSOI NORIYUKI
KURIHARA NOBUHIRO
IKEDA NORIAKI

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the above recording material capable of obtaining an image of excellent image quality reduced in gloss.

CONSTITUTION: In a thermal recording material wherein a recording image is observed on the side of a transparent support, a thermal recording layer is provided to one surface of the transparent support and a layer preventing light reflection is provided to the other surface thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2761985

[Date of registration] 27.03.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-32042

(43) 公開日 平成5年(1993)2月9日

(51) Int. Cl. ^s
B41M 5/26

識別記号

6956-2H

F I

B41M 5/18

B

審査請求 未請求 請求項の数2 (全10頁)

(21) 出願番号 特願平3-213131

(22) 出願日 平成3年(1991)7月31日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 細井 憲行

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 栗原 延浩

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 池田 憲亮

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝田 清暉

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 光沢が少なく、優れた画質の画像を得ることのできる感熱記録材料を提供すること。

【構成】 記録画像を透明な支持体側から観察する感熱記録材料であって、前記透明な支持体の一方の面に感熱記録層を設けると共に他方の面に光反射を防止する層を設けたことを特徴とする感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録画像を透明な支持体側から観察する感熱記録材料であって、前記透明な支持体の一方の面に感熱記録層を設けると共に他方の面に、光反射を防止する層を設けたことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 走査型光学式非接触3次元形状測定機によって、100 μ m以上のうねり成分を除いて測定した光反射を防止する層の表面の表面粗さRaが、0.15～0.6 μ mであることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感熱記録材料に関し、特に光沢が少なく、画質に優れた感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来技術】感熱記録方法は、(1)現像が不用である、(2)支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、(3)取扱が容易である、(4)発色濃度が高い、(5)記録装置が簡単であり安価である、(6)記録時の騒音が無い等の利点があるためファクシミリやプリンターの分野、POS等におけるラベルの分野等に用途が拡大している。このため、感熱記録材料に対する要求も多様化し、多色記録できるものやオーバーヘッドプロジェクター（以下OHPという）用の透明な感熱記録材料も開発されている（例えば特開昭63-45084号）。

【0003】又、近年における超音波スキャナー、CTスキャナー、レントゲン等の医療用機器の電子化に伴い、これらのデジタル画像を直接記録できる透明な感熱記録材料も開発されている。この場合、一般に医師等の診断においては、感熱記録材料に記録された画像に背後から蛍光灯等の光を当て（このような光を当てる装置をシャーカステンという）、画像を傷つけないように支持体側から観察する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、透明な支持体に感熱記録層を設けた従来の感熱記録材料に記録した画像を、支持体側から画像を観察した場合、透明支持体の表面（感熱記録層が設けられていない側の面：以下単に表面という）が平滑であるので光沢の強い画像が観察され、見にくい上目が疲れ易く、又、得られた画像の写真撮影が光沢のために困難であるという欠点があった。

【0005】本発明者等は上記の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、透明支持体の感熱記録層を有しない側の表面に、不透明化しない程度に観者の背後から光の反射を防止する層を設けることにより良好な結果が得られることを見出し本発明に到達した。従って、本発明の目的は、光沢が少なく、優れた画質の画像を得ることのできる感熱記録材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、記録画像を透明な支持体側から観察する感熱記録材料であって、前記透明な支持体の一方の面に感熱記録層を設けると共に他方の面に光反射を防止する層を設けたことを特徴とする感熱記録材料によって達成された。

【0007】本発明においては、常温において互いに隔離されている発色剤と顕色剤とを、加熱することにより互いに接触させて発色させることにより画像を記録する。

【0008】発色剤及び顕色剤としては電子供与性染料前駆体（発色剤）と酸性物質（顕色剤）の組み合わせ又はジアゾ化合物（発色剤）とカップリング化合物（顕色剤）の組み合わせを用いることが好ましく、特に画像鮮明性の観点からは前者の組み合わせを採用することが好ましい。

【0009】本発明で使用する電子供与性染料前駆体は特に限定されるものではないが、エレクトロンを供与して、或いは酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであって、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、顕色剤と接触してこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する略無色の化合物が通常用いられる。

【0010】係る電子供与性染料前駆体としては、例えば、クリスタルバイオレットラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、マラカイトグリーンラクトン、ローダミンBラクタム、1,3,3-トリメチル-6'-エチル-8'-ブトキシインドリノベンゾスピロピラン等がある。

【0011】これらの発色剤に対する顕色剤としては、フェノール化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が用いられ、その具体例は、例えば特開昭61-291183号に記載されている。

【0012】本発明で使用するジアゾ化合物とは、後述するカップリング成分と呼ばれる顕色剤と反応して所望の色相に発色するものであって、反応前に特定の波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなる光分解性ジアゾ化合物である。

【0013】この発色系における色相は、ジアゾ化合物とカップリング成分が反応して生成したジアゾ色素により主に決定される。従って、良く知られているように、ジアゾ化合物の化学構造を変えるか、カップリング成分の化学構造を変えれば容易に発色色相を変えることができ、組み合わせ次第で略任意の発色色相を得ることができる。

【0014】本発明における光分解性のジアゾ化合物とは主に芳香族ジアゾ化合物を指し、更に具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルホネート化合物、ジア

10

20

30

40

50

ゾアミノ化合物等の化合物を指す。ジアゾニウム塩は、一般式 $ArN_2^+ X^-$ で示される化合物である（式中、 Ar は置換された、或いは無置換の芳香族部分を表し、 N_2^+ はジアゾニウム基を表し、 X^- は酸アニオンを表わす）。

【0015】普通、ジアゾニウム塩の光分解波長はその吸収極大波長であるといわれている。又ジアゾニウム塩の吸収極大波長は、その化学構造に応じて200nm位から700nm位迄変化することが知られている（「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」角田隆弘、山岡亜夫著 日本写真学会誌29（4）197～205頁（1965）。即ち、ジアゾニウム塩を光分解性化合物として用いると、その化学構造に応じた特定の波長の光で分解し、又、ジアゾニウム塩の化学構造を変えれば、同じカップリング成分とカップリング反応した時の色素の色相も変化する。

【0016】本発明で用いることのできるジアゾスルホネートは多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られる。又、本発明で用いることのできるジアゾアミノ化合物としてはジアゾ基をジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニクアシッド-5-スルホニックアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせた化合物である。これらのジアゾ化合物の詳細は、例えば特開平2-136286号に記載されている。

【0017】本発明に用いられるジアゾ化合物（ジアゾニウム塩）とカップリングして色素を形成するカップリング成分は、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンを初めとし特開昭62-146678号に記載されているものを挙げる事ができる。

【0018】更にこれらのカップリング成分を2種以上併用することによって任意の色調の画像を得ることができる。これらのジアゾ化合物とカップリング成分とのカップリング反応は塩基性雰囲気下で起こり易い為、層内に塩基性物質を添加してもよい。

【0019】塩基性物質としては、水難溶性又は水不溶性の塩基性物質や、加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。それらの例としては無機及び有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素及びその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例は、例えば、特開昭61-291183号に記載されている。塩基性物質は2種以上併用してもよい。

【0020】本発明において使用する発色剤は、固体分散剤として用いることもできるが、常温で発色剤と顔色

剤の接触を防止するといった感熱記録層の生保存性の観点（カブリ防止）、及び希望の熱エネルギーで発色させるような発色感度の制御の観点等から発色剤をカプセル化して用いることが好ましい。

【0021】本発明で使用することのできるマイクロカプセルの製造には界面重合法、内部重合法、外部重合法の何れの方法をも採用することができるが、特に、発色剤を含有した芯物質を水溶性高分子を溶解した水溶液中で乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。高分子物質を形成するリアクタントは油滴の内部及び／又は油滴の外部に添加される。

【0022】高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。好ましい高分子物質はポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートであり、特に好ましくはポリウレタン及びポリウレアである。高分子物質は2種以上併用することもできる。

【0023】前記水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。例えばポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、アミノ基を2個以上含むプレポリマー、ピペラジン若しくはその誘導体又はポリオール等とを、水系溶媒中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

【0024】又、例えばポリウレアとポリアミドからなる複合壁若しくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えばポリイソシアナートと酸クロライド若しくはポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体のpHを調整した後加温することにより調製することができる。これらのポリウレアとポリアミドとからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0025】更に、加熱時にマイクロカプセル壁を膨潤させるために固体増感剤を添加することもできる。固体増感剤はマイクロカプセル壁として用いるポリマーの可塑剤と言われるものの中から、融点が50℃以上、好ましくは120℃以下で常温では固体であるものを選択して用いることができる。例えば、壁材がポリウレア、ポリウレタンから成る場合には、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリアルアミド化合物等が好適に用いられる。

【0026】本発明では、発色剤としてジアゾ化合物を使用する場合には、発色助剤を用いることも可能である。本発明で用いることのできる発色助剤とは、加熱印字時の発色濃度を高くする、若しくは最低発色温度を低くする物質であり、カップリング成分もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下させる作用により、ジアゾ化合物とカップリング成分が反応し易い状況を作るためのものである。

【0027】発色助剤としては、フェノール化合物、アルコール性化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物等があり、具体例としては、p-tert-オクチルフェノール、p-ベンジルオキシフェノール、p-オキシ安息香酸フェニル、カルバニル酸ベンジル、カルバニル酸フェネチル、ハイドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、キシリレンジオール、N-ヒドロキシエチルメタンスルホン酸アミド、N-フェニルメタンスルホン酸アミド等の化合物を挙げることができる。これらは、芯物質中に含有させても良いし、分散物としてマイクロカプセル外に添加してもよい。

【0028】本発明においては、前記顕色剤を固体分散剤として使用することもできるが、感熱記録層の透明性を向上させ感熱記録材料の光透過性を良好にする観点から、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを界面活性剤を含有した水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用することもできる。

【0029】この場合に使用される有機溶剤は、高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でも好ましいオイルとしては、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジエチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トリイルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも特にエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましい。

【0030】エステル類としては、燐酸エステル類（例えば、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ブチル、燐酸オクチル、燐酸クレジルジフェニル）、フタル酸エステル（フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル）、テトラヒドロフタル酸ジオクチ

ル、安息香酸エステル（安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル）、アビエチン酸エステル（アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル）、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、アゼライン酸ジオクチル、シュウ酸エステル（シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル）、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル）、クエン酸トリブチル、ソルビン酸エステル（ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル）、セバシン酸エステル（セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル）、エチレングリコールエステル類（ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル）、トリアセチン、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホウ酸エステル（ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル）等が挙げられる。これらの中でも、燐酸トリクレジルを単独又は混合して使用した場合には顕色剤の乳化分散安定性が特に良好であり好ましい。

【0031】上記のオイル同志、又は他のオイルとの併用も可能である。本発明においては、上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることができる。

【0032】これ等の成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

【0033】又水相に含有せしめる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0034】本発明における乳化分散物は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等、通常の微粒子乳化に用いられる手段を使用して混合分散せしめ容易に得ることができる。

【0035】又、油相の水相に対する比（油相重量/水相重量）は、0.02~0.6が好ましく、特に0.1

～0.4であることが好ましい。0.02以下では水相が多すぎて希薄となり十分な発色性が得られず、0.6以上では逆に液の粘度が高くなり、取り扱いの不便さや塗液安定性の低下をもたらす。

【0036】上記のようにして調製した感熱層液を支持体上に塗布するに際しては、公知の水系又は有機溶剤系の塗液を用いる塗布手段が用いられる。この場合、感熱層液を安全且つ均一に塗布すると共に塗膜の強度を保持するために、本発明においては、高分子バインダーとしてメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及びその共重合体、ポリエステル及びその共重合体、ポリエチレン及びその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート及びメタアクリレート系樹脂及びその共重合体、ポリウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等をマイクロカプセルと共に併用することもできる。

【0037】又、感熱記録層には、必要に応じて、顔料、ワックス、硬膜剤等を添加しても良い。感熱記録層は発色剤及び、顕色剤の全量が $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ になるように塗布されること及び該層の厚みが、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ となるように塗布されることが望ましい。本発明においては感熱層上に感熱層の保護及び実機での走行改良する為に保護層を設けることもできる。

【0038】本発明においては、透明支持体表面の光の反射を防止するため、透明な支持体面に、光反射を防止する高分子バインダー及び微粒状物質を含有した層（以下光反射防止層という）を設ける。上記の高分子バインダーとしては、前記感熱記録層に使用した高分子バインダーと同様のものを用いることができる。又、支持体表面から反射して画像を見にくくする波長範囲の光の反射を防止すると共に、透明度を劣化させないという観点から、微粒状物質の粒径は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の有機又は無機の微粒状物質が好ましい。

【0039】このような微粒状物質の具体例としては、大麦、小麦、コーン、米、豆等から得られる澱粉等の微粒子の他、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、塩化ビニル及び酢酸ビニルの共重合体樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン等の無機物の微粒子等を挙げることができる。これらの微粒状物質は2種以上併用しても良い。

【0040】光反射防止層は、不透明とならない程度に光反射を防止する観点から、表面の形状を走査型光学式非接触3次元形状測定機で（ $100 \mu\text{m}$ 以上のうねり成分を除き）測定した場合の表面粗さ R_a が $0.15 \sim 0.6 \mu\text{m}$ となるように設けられることが好ましい。走

査型光学式非接触3次元形状測定機とは、レーザー光を使用して非接触に表面の三次元形状（粗さ）を測定できる高精度の表面粗さ測定機であり、最大分解能は測定範囲が $\pm 3 \mu\text{m}$ の範囲で 1.5 nm である。

【0041】本発明における光反射防止層は、前記高分子バインダー、微粒状物質及び必要に応じて界面活性剤を水又は有機溶剤に溶解或いは固体分散した溶液を公知の塗布手段を用いて支持体上に塗布・乾燥させることにより容易に得られる。上記界面活性剤としては、前記顕色剤の乳化分散に使用したと同様のものを適宜選択して使用することができる。

【0042】本発明で用いる透明な支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム等が挙げられ、これらを単独或いは貼り合わせて用いることができるが、特にポリエステルフィルムに耐熱処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。支持体の厚みとしては、 $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0043】本発明においては、支持体から感熱記録層や光反射防止層が剥がれることを防ぐ目的で、マイクロカプセルなどを含有する感熱層や光反射防止層を塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることが望ましい。下塗り層としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができ、膜厚としては、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

【0044】下塗り層は、感熱層がその上に塗布された時に感熱層中に含まれる水分により下塗層が膨潤する場合には、感熱層に記録された画像が悪化することがあるので、グルタルアルデヒド、2,3-ジヒドロキシー1,4-ジオキサン等のジアルデヒド類及びホウ酸等の硬膜剤を用いて硬化させることが望ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗素材の重量に対して、 $0.20 \text{ 重量}\% \sim 3.0 \text{ 重量}\%$ の範囲で、希望する硬化度に合わせて適切な添加量を選ぶことができる。

【0045】感熱層、保護層及び下塗層等は、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法により塗布される。塗布量は $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、特に $3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ とすることが好ましい。

【0046】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明の感熱記録材料は、画像を観察する側の透明支持体表面に光反射を防

9

止する層を設けているので、支持体を通じて透過画像を観察した場合に光沢が少なくなり、画像品質に優れた透過画像を得ることができる。

【 0 0 4 7 】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚、添加量を示す「部」は「重量部」を示す。

【 0 0 4 8 】実施例 1.

カプセル液の調製

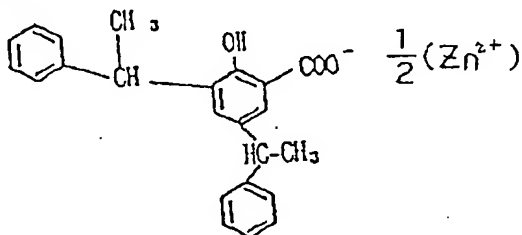
2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ブチルアミノフルオラン (ロイコ染料) 14 g 及びタケネート D-110N (武田薬品工業株式会社製 カプセル壁材の商品名) 60 g を、1-フェニル-1-キシリルエタン 55 g と酢酸エチル 55 g の混合溶媒に添加して溶解した。

【 0 0 4 9 】得られた溶液を 8 重量%のポリビニルアルコール (PVA 217E: クラレ株式会社の商品名) 水溶液 100 g と水 40 g 及び 2 重量%のスルホコハク酸ジオクチルのナトリウム塩 (分散剤) 1.4 g の水溶液に混合した後、エースホモジナイザー (日本精機株式会社製) を用いて 10,000 rpm で 5 分間乳化を行った。得られた乳化液に更に水 150 g を加えた後、40℃で 3 時間カプセル化反応を行って平均粒径 0.7 μm のカプセル液を調製した。

【 0 0 5 0 】 顕色剤乳化分散液の調製

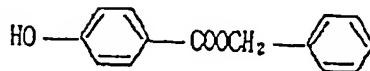
下記 (化 1) で表される顕色剤 (a) 8 g、

【化 1】



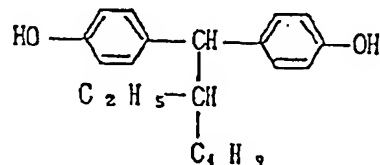
10

下記 (化 2) で表される顕色剤 (b) 4 g、
【化 2】



及び下記 (化 3) で表される顕色剤 (c) 30 g、

【化 3】



を 1-フェニル-1-キシリルエタン 8.0 g と酢酸エチル 30 g の混合液に溶解した。

【 0 0 5 1 】得られた溶液を 8 重量%のポリビニルアルコール (PVA 205: クラレ株式会社製の商品名) 水溶液 100 g と水 150 g 及びドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.5 g の水溶液に混合した後、エースホモジナイザー (日本精機株式会社製) を用いて、10,000 rpm で、常温で平均粒径が 0.5 μm になるように 5 分間乳化を行って乳化分散液を得た。

【 0 0 5 2 】 感熱記録材料の作製

前記カプセル液 5.0 g、顕色剤乳化分散液 10.0 g 及び水 5.0 g を攪拌・混合した液を、厚さ 70 μm の透明なポリエチレンテレフタレート (PET) 支持体上に固形分で 15 g/m² になるように塗布・乾燥して感熱層を形成させた。次に、形成された感熱層の上に下記表 1 で表される組成の保護層液を、乾燥後の厚さが 2 μm となるように塗布・乾燥して透明な感熱記録材料を作製した。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

一 保護層液の組成

10 重量%ポリビニルアルコール (PVA 124: クラレ株式会社製の商品名)

20 g

水

30 g

2 重量%スルホコハクサンジオクチルのナトリウム塩

0.3 g

ポリビニルアルコール (PVA 205: クラレ株式会社製商品名) 3 g、水 10

0 g 及びカオリン (カラブライト: シーレ カオリン株式会社 (Thiele Kaolin Company) 製の商品名) 35 g をボールミルで分散したカオリン分散物

3 g

ハイドリン Z-7 (中京油脂株式会社製 ステアリン酸亜鉛の商品名)

0.5 g

【 0 0 5 4 】

【表 2】

光反射防止層液 A の組成

11

12

10重量%ポリビニルアルコール (PVA124:クラレ株式会社製の商品名)

20g

水

30g

2重量%スルホコハクサンジオクチルのナトリウム塩

0.3g

小麦デンプン (50%重量粒径が14.5 μ mである)

0.1g

【0055】上記表2の組成物をスターラーを用いて攪拌・混合して光反射防止層液を得た。得られた液を前記感熱記録材料の感熱層を設けた面と反対側の面に固形分で1g/m²となるように塗布・乾燥して光反射防止層を設けた。得られた感熱記録材料を用いて、サーマルプリンター (FTI-1000:富士写真フイルム製の商品名) を使用して画像を記録し、記録画像をシャーカーステンを使用して透過画像として観察したところ、鮮明で且つ光沢の少ない良好な画像であった。

【0056】上記感熱記録材料の光反射防止層を設けた分散液

面の三次元形状を非接触3次元粗さ測定機で測定したところ、表面粗さRaは0.4 μ mであった。尚、測定条件は、レーザービームの径を1 μ m、スキャンスピードを5cm/分及び測定範囲を $\pm 30\mu$ mとし、又100 μ mのうねり成分を測定値から除く処理を行った。

【0057】実施例2.

下記表3の組成物をボールミルで分散して粒子サイズ2 μ mの顔色剤分散液を調製した。

【0058】

【表3】

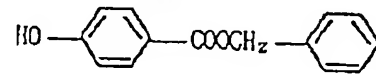
ポリビニルアルコール (PVA205:クラレ株式会社製の商品名)

5g

(化4)の顔色剤(a)

2g

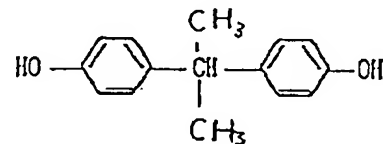
【化4】



(化5)の顔色剤(b)

15g

【化5】



水

100g

【0059】得られた顔色剤分散液9g、実施例1で調製したカプセル液5g及び水5gを攪拌・混合した液を、厚さ70 μ mの透明なポリエチレンテレフタレート (PET) 支持体上に、固形分で15g/m²になるように塗布・乾燥した他は実施例1と全く同様にして感熱記録材料を作製した。

【0060】得られた感熱記録材料に、実施例1と全く

同様にして下記表4の組成の光反射防止層液Bを塗布・乾燥して光反射防止層を設け、実施例1と全く同様にして画像を記録した。得られた画像は鮮明で光沢の少ない良好な反射画像であった。又、実施例1と同様にして表面粗さRaを測定したところ、0.31 μ mであった。

【0061】

【表4】

光反射防止層液Bの組成

10重量%ポリビニルアルコール (PVA124:クラレ株式会社製の商品名)

20g

水

30g

2重量%スルホコハクサンジオクチルのナトリウム塩

0.3g

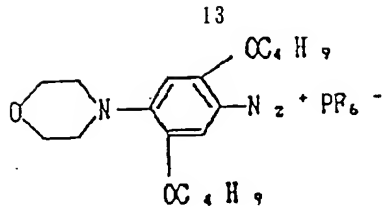
米デンプン (50%重量粒径が7.5 μ mである)

0.1g

【0062】実施例3.
カプセル液の調製

下記(化6)の化合物

【化6】



50部に、メチレンクロライド150g、トリクレジルホスフェート50部、トリメチロールプロパントリメタクリレート150部及びm-キシリレンジイソシアナートのトリメチロールプロパン3：1付加物の75重量%酢酸エチル溶液（タケネートD110N：武田薬品工業株式会社製の商品名）200部を均一に混合して油相溶液とした。

【0063】一方、7重量%のポリビニールアルコール（PVA217E：ケンカ度88～89%、重合度1,700：クラレ株式会社製の商品名）600部を調製して水溶性高分子水溶液とした。

【0064】次いで、温浴の付いた5リットルのステンレス製ポットにディゾルバーを取りつけ、前記高分子水溶液を添加した後ディゾルバーを攪拌しながら前記油相溶液を添加して、乳化物の平均粒径が約1.5μmになるように顕微鏡観察を行いながら乳化分散を行った。分散終了後攪拌を緩めて温浴に42℃の温水を通し、前記ポット内の温度を40℃に保って3時間でカプセル化反応を終了させた。得られた液にイオン交換樹脂MB-3（オルガノ株式会社製の商品名）25mlを添加して攪拌した後、濾過してカプセル液を得た。

【0065】分散液Aの調製

下記表5に示した物質を混合し、ディゾルバーで予め分散した後ダイノミル（ウィリー・エー・バコフェン・エー・ジー（WILLY A. BACHOFEN A.G）社製）で平均粒径2μmとなるように分散して分散液Aを得た。

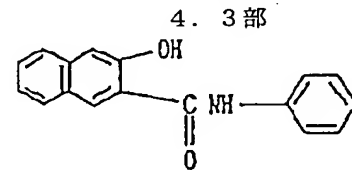
【0066】

【表5】

15重量%ポリビニールアルコール水溶液（PVA-205：クラレ株式会社製の商品名）

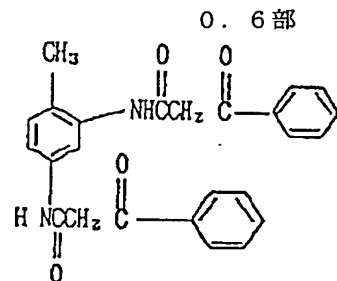
（化7）の化合物のカプラー

【化7】



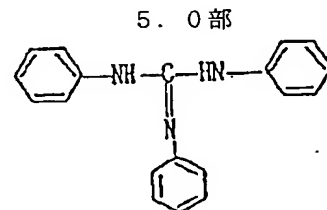
（化8）の化合物のカプラー

【化8】



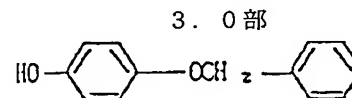
（化9）の有機塩基性化合物

【化9】



（化10）の発色性向上剤

【化10】



【0067】分散液Bの調製

下記の表6の物質を混合し、攪拌して分散液Bを得た。

【表6】

15	ユニバー 7 0 (白石工業株式会社製の商品名)	16	2 0 部
	カオブライト (シーレカオリン株式会社 (Thiele Kaolin Company) 製の商品名)		
	4 0 重量%ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液		0. 5 部
	水		3 0 部

【0068】感熱記録材料の作製

前記カプセル液 2 0 部、分散液 A 2 0 部、分散液 B 7 部及びニッサンラビゾール 1 3 - 9 0 (日本油脂株式会社製 商品名) 2 重量%水溶液 1. 5 部を攪拌・混合し、厚さ 7 0 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) の支持体上に固形分が 1 5 g / m^2 となるように塗布・

保護層の組成

1 0 重量%ポリビニルアルコール (PVA 1 2 4 : クラレ株式会社製商品名)	2 0 g
水	3 0 g
2 重量%スルホコハク酸ジオクチルのナトリウム塩	0. 3 g
ポリビニルアルコール (PVA 2 0 5 : クラレ株式会社製商品名) 3 g、水 1 0 0 g 及びカオリン (カオブライト : シーレカオリン株式会社 (Thiele Kaolin Company) 製の商品名) 3 5 g をボールミルで分散したカオリン分散物	3 g
ハイドリン Z - 7 (中京油脂株式会社製の商品名)	0. 5 g

【0070】得られた感熱記録材料に下記表 8 の組成の光反射防止層液 C を実施例 1 と全く同様にして塗布・乾燥して光反射防止層を設け、実施例 1 と全く同様にして画像を記録した。得られた画像は鮮明で光沢の少ない良

乾燥して感熱層を設けた。更に、該感熱層の上に下記表 7 に示す組成の混合物を厚さ 2 μm になるように塗布して保護層を設け、感熱記録材料を作製した。

【0069】

【表 7】

好な反射画像であった。又、実施例 1 と同様にして表面粗さ R a を測定したところ、0. 4 5 μm であった。

【0071】

【表 8】

光反射防止層液 C の組成

1 0 重量%ポリビニルアルコール (PVA 1 2 4 : クラレ株式会社製の商品名)	2 0 g
水	3 0 g
2 重量%スルホコハク酸ジオクチルのナトリウム塩	0. 3 g
重炭酸カルシウム (ホワイトン H : 白石工業株式会社製の商品名)	0. 1 g

【0072】比較例 1.

光反射防止層を設けない他は全く実施例 1 と同様の感熱記録材料を用い、実施例 1 と全く同様な方法で画像を記録したところ、得られた画像は鮮明であったが光沢が強く、透過画像としては見劣りのするものであった。尚、実施例 1 と全く同様にして表面粗さ R a を測定したところ、0. 1 μm であった。

【0073】比較例 2.

実施例 1 で用いた光反射防止層液を下記表 9 の組成の光

反射防止層液に代えて光反射防止層を設けた他は、実施例 1 と全く同様にして感熱記録材料を作製し、全く同様にして画像を記録したところ、得られた画像の光沢は少なかったが、薄ぼけており且つ不鮮明であった。尚、実施例 1 と同様にして表面粗さ R a を測定したところ、0. 7 μm であった。

【0074】

【表 9】

光反射防止層液 C の組成

1 0 重量%ポリビニルアルコール (PVA 1 2 4 : クラレ株式会社製の商品名)	2 0 g
--	-------

17

18

水

3 0 g

2 重量%スルホコハク酸ジオクチルのナトリウム塩

0 . 3 g

小麦デンプン (5 0 % 重量粒径 1 4 . 5 μ m)

0 . 5 g

ポリビニルアルコール (P V A 2 0 5 : クラレ株式会社製商品名) 3 g、水 1 0

0 g 及びカオリン (カオブライト : シーレカオリン株式会社 (Thiele K

o l i n C o m p a n y) 製の商品名) 3 5 g をボールミルで分散したカオリ

ン分散物

3 g
